

含氟聚合物表面光接枝改性及其与EVA热熔胶粘接性能

祁源, 王印典, 赵长稳*, 马育红, 杨万泰*

北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

* 联系人, E-mail: zhaocw@mail.buct.edu.cn; yangwt@mail.buct.edu.cn

2018-08-15 收稿, 2018-09-21 修回, 2018-09-29 接受, 2018-11-02 网络版发表

国家自然科学基金(51521062)和北京市自然科学基金(2162035)资助

摘要 含氟聚合物由于良好的耐候性、抗紫外辐射性能和化学稳定性, 是太阳能电池背板的关键组成材料。但由于含氟聚合物表面能低, 普遍存在与封装太阳能电池组件的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)胶膜粘接性差的缺点。本文利用紫外光接枝技术对含氟聚合物膜进行表面改性, 将丙烯酸丁酯-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯共聚物(PBA-TMPTA)接枝在含氟聚合物表面; 研究了辐照时间、单体组成和单体浓度对接枝反应的影响; 对接枝前后膜表面的化学组成和表面形貌进行了表征, 结果表明紫外光接枝反应能够成功地在含氟聚合物膜表面引入接枝层。PBA-TMPTA共聚物改性后的含氟聚合物与EVA胶膜层压粘接后剥离强度可达未改性膜的15倍以上(17.6 N/cm), 而接枝含有羟基和羧基官能团的共聚物并不能改善其粘接性能。通过模型实验推断合成PBA-TMPTA过程中未反应的双键参与了粘接界面的化学反应而形成了界面间的共价键, 因此界面粘接性能的改善主要是由于化学键作用而非物理作用。

关键词 光接枝, 表面改性, 太阳能电池背板, 聚偏氟乙烯, 粘接

太阳能电池背板材料作为太阳能电池组件的重要组成部分, 需要具备良好的绝缘、阻水、阻气功能, 从而保护晶硅电池片, 提高电池室外使用寿命^[1,2]。传统的背板材料采用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为主体材料, 但是其耐候性差, 因此需要在其表面层合具有良好耐候性、抗紫外辐射性能和化学稳定性的含氟树脂^[3,4], 通常采用含氟树脂/PET/含氟树脂三层结构, 以满足长期室外使用的要求^[5]。太阳能电池的各部分组件需用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)热熔胶粘接在一起, 因此要求各个组件都能与EVA胶膜有良好的粘接强度。未经改性的含氟树脂表面能较低, 与EVA胶膜粘接强度差, 在与EVA粘接之前通常要对其表面改性处理以增强其粘接性能^[6]。对含氟

树脂材料表面改性方法主要有湿化学处理法^[7-9]、火焰法^[10]、等离子法^[11,12]、电晕法^[13,14]、辐射接枝法^[15,16]、离子注入法^[17]、激光处理法^[18,19]和紫外接枝法^[20,21]等。虽然电晕处理具有处理时间短、速度快、操作简单、控制容易等优点, 但是电晕处理后随着放置时间的延长, 膜表面分子链段会发生重排而使表面张力下降, 影响处理效果, 因此处理后产品不能长时间存放。与其他改性方法相比, 紫外光引发表面接枝改性具有改性效果持久、不影响材料本体性能、反应速度快、易于连续、规模化操作的优点, 因此在改善材料粘接性能方面具有极大应用潜力^[22]。

本文从改善含氟聚合物与EVA热熔胶的粘接性能这一实际需求为出发点, 探讨了不同接枝聚合物

引用格式: 祁源, 王印典, 赵长稳, 等. 含氟聚合物表面光接枝改性及其与EVA热熔胶粘接性能. 科学通报, 2018, 63: 3623-3630

Qi Y, Wang Y D, Zhao C W, et al. Photo-graft modification of fluoropolymer surface and its bonding properties with EVA hot melt adhesive (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3623-3630, doi: 10.1360/N972018-00847

或官能团对粘接后材料的剥离强度的影响. 通过系统研究发现丙烯酸丁酯-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯共聚物(PBA-TMPTA)能够较好改善含氟聚合物与EVA胶膜粘接性能, 并提出界面粘接性能的改善主要是由于化学键作用而非物理作用, 即PBA-TMPTA聚合过程中未反应的双键参与粘接界面的化学反应而形成了界面间的共价键.

1 实验

(i) 主要原料及药品. 含氟聚合物/PET/含氟聚合物三层复合膜(自制, 其中含氟聚合物作为涂层涂覆在PET表面, 主要成分为聚偏氟乙烯, 添加少量二氧化钛和二氧化硅粒子); 双向拉伸聚丙烯(BOPP)膜购于北京塑料六厂; 丙烯酸丁酯(BA), 丙烯酸(AA)和TMPTA购于天津天骄化工公司(直接使用); EVA热熔胶膜购于三井化学; 二苯甲酮(BP)购于Alfa Aesar有限公司(99%).

(ii) 表面光接枝. 将单体、BP和甲醇配成溶液, 再将20 μL 溶液涂于BOPP膜和背板材料间(图S1). 然后将此单元用两片石英片固定并置于高压汞灯(500 W)下辐照一定时间; 最后将上、下膜分开, 用大量丙酮超声波清洗3次(每次30 min), 以去除物理粘附于膜表面的均聚物及均聚物粒子, 在真空干燥箱中50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重. 单体接枝率由下式算出:

$$C_g = (W_p/W_m) \times 100\%, \quad (1)$$

其中, W_m 为初始单体总质量(g); W_p 为接枝在背板材料表面聚合物总质量(g); C_g 为单体在背板材料表面的接枝率.

(iii) 测试与表征. 接枝前后背板膜表面化学结构变化由带有可变角衰减全反射附件的红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet Nexus 670)进行表征, ATR附件使用晶片为45 $^{\circ}$ 平面型ZnSe晶体. 表面元素组成由光电电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250, Thermo Fisher Scientific)检测. 样品表面形貌由扫描电子显微镜(SEM, S-4700, Hitachi)观察. 膜表面水接触角由Contact Angle System (OCA 20, Dataphysics)测定.

(iv) 粘接性能测试. 将表面改性含氟树脂膜与EVA胶膜叠合, 置于真空层压机内, 在140 $^{\circ}\text{C}$, 100 Pa真空状态下保持5 min, 随后在50 kPa的压强下层压13 min. 用万能材料试验机测试层压粘接后复合膜的剥离强度, 测试条件为剥离速度0.05 m/min, 剥离角度为180 $^{\circ}$.

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚接枝体系

含氟聚合物膜与EVA热熔胶的粘接过程中, 热熔胶处于熔融状态, 因此与接触表面的相互扩散作用将会影响其粘接性能. 在背板膜表面接枝丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物有两个目的: (1) 丙烯酸丁酯具有与EVA胶膜类似的酯键结构, 根据粘接学中的界面扩散作用理论, 胶粘剂和被粘物之间如果具有类似分子结构, 有利于界面间扩散, 可以提高粘接性能, 另外聚丙烯酸丁酯玻璃化转变温度低, 属于软性链, 粘接过程中也有利于与EVA充分接触; (2) 丙烯酸的存在可以提高丙烯酸丁酯的接枝速率, 并且可以改善含氟聚合物的表面能. 所以接枝反应采用丙烯酸和丙烯酸丁酯共聚接枝. 在紫外光辐照下, BP首先被激发至单线态, 然后迅速经系间窜越转变为三线态, 进而三线态BP夺取聚偏氟乙烯表面C-H键的氢原子生成表面自由基引发单体接枝聚合. 由接枝前后的膜表面ATR-FTIR谱图(图S2), 可以看出接枝后膜表面的组成发生了明显变化, 出现了较强的羰基的伸缩振动峰(1680~1730 cm^{-1})和烷基的C-H伸缩振动峰(2950 cm^{-1} 左右), 这也证明了接枝反应的成功发生. 从不同单体组成的接枝率变化(图S3)可以看出, 随着丙烯酸含量的增加, 单体转化率呈现先增大后减小的趋势. 然而, 从改性后膜与EVA的粘接结果(图S4)可以看出所有改性膜与EVA粘接后的剥离强度都较小, 与未改性表面相比提高不大.

由于上述丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物接枝体系粘接效果较差, 因此设想是否通过类似电晕的方法向表面引入官能团, 以增强含氟聚合物膜与EVA的粘接性能. 我们使用本实验室开发的受限光催化氧化法(CPO)^[23]将硫酸根和羟基引入含氟聚合物膜表面, 虽然改性后其含氟聚合物膜的水接触角(CA)显著降低, 但是并没有对粘接效果有太大改善(图S5). 同样, 我们尝试将含有羟基的共聚物接枝在含氟聚合物表面, 仍然只能得到4.6 N/cm左右的粘接强度.

上述两种表面处理方法的粘接结果都不太理想, 分析原因如下: 接枝方法虽能增强EVA热熔胶对改性含氟聚合物膜的润湿性能, 并提高EVA与改性表面的扩散作用, 但是由于接枝量相对较低, 并且界面间主要通过物理作用结合, 因此对剥离强度的提高作用有限. 官能团改性方法虽然也可促进EVA热熔

胶在含氟聚合物表面的铺展,但是由于该方法改性后不能像电晕法一样增加表面粗糙度,因此对剥离强度基本没有影响。

2.2 TMPTA-丙烯酸丁酯共聚接枝体系

根据粘接理论,胶粘剂和被粘物之间的相互作用一般认为有以下几种理论可以解释:机械结合理论、吸附理论、扩散理论、静电理论和化学键结合理论^[24-26]。影响材料与胶粘剂之间的粘接性能的因素是多方面的,仅从某一种特定的理论去研究材料的粘接过程往往会得出片面的结论。但是目前公认的理想粘接结果是有界面间化学键形成,由于共价键的键能较高,因此理论上可以达到较高的剥离强度。虽然实际操作中粘接界面间的物质很难达到原子间的密集接触,但是当反应性基团量足够多时,有可能形成一定量的化学键,这对提高体系的粘接性能是十分有意义的,而且共价键的存在也会使界面的耐介质性能(酸、碱、溶剂等)大大提高。用于太阳能电池组件层压粘接的EVA胶膜添加有过氧化物交联剂,在粘接的同时交联剂产生自由基引发EVA交联,使其在户外使用时能保持高机械强度、抗老化^[27]的特性。并且其交联过程会产生自由基,如果在界面层引入碳碳双键官能团,就有可能与其发生反应,产生比次价力(偶极力、诱导力和色散力)和氢键键能高的界面共价键,极大提高界面粘接性能。

本课题组^[28]此前曾研究了三官能团单体TMPTA在聚合物膜表面的光接枝行为。在形成交联结构后,接枝聚合物网链、增长自由基、单体的活动性都会受到限制,双键的反应程度也会受到限制,从而会在光接枝反应结束后残留未反应的双键。由此设想通过接枝TMPTA在含氟聚合物膜表面就可以达到快速、方便引入表面双键的目的。从改性前后膜的红外光谱(图1),可以看出改性后的膜出现了较强的酯羰基峰,证明了接枝反应的成功发生。

不同光照时间内TMPTA与BA共聚物的接枝转化率(图2),在30 s的光照时间下接枝率就可以到达23%左右,表明共聚物很容易在含氟聚合物膜表面进行接枝聚合。延长光照时间,单体接枝转化率逐渐增加。

TMPTA在单体中的含量也会影响接枝率的大小(图3),增大TMPTA在单体中所占比例可以提高单体的接枝转化率。由于TMPTA是多官能团单体,接枝

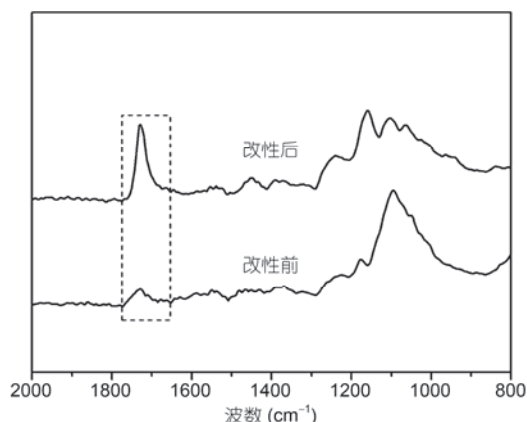


图1 未改性含氟聚合物膜(PF)和TMPTA-BA共聚物改性膜(PF-PTB)的红外谱图。反应条件: 光强 $7000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 辐照时间 120 s, BP浓度 1%(重量百分比,下同), TMPTA浓度 10%, BA浓度 20%, 溶剂为甲醇

Figure 1 Infrared spectra of unmodified PF and TMPTA-BA copolymer modified film. Reaction conditions: Light intensity $7000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, irradiation time 120 s, BP 1 wt%, TMPTA 10 wt%, BA 20 wt%, methanol as solvent

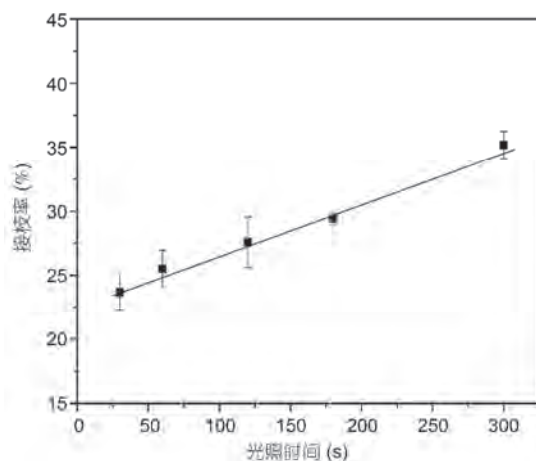


图2 接枝率随光照时间的变化。反应条件: 光强 $7000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, BP浓度 1%, TMPTA浓度 10%, BA浓度 20%, 溶剂为甲醇

Figure 2 Effect of irradiation time on grafting ratio. Reaction conditions: Light intensity $7000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, BP 1 wt%, TMPTA 10 wt%, BA 20 wt%, methanol as solvent

聚合3个官能中的1个引入接枝链,即相当于同时引入了3个BA单体,因此其含量增加可以促进接枝率的提高。

改变单体浓度,所得单体接枝转化率如图4所示。可以看到,单体浓度小于30%时,单体接枝转化率随浓度的增加而迅速增加。较高单体浓度时,单体接枝转化率的提高变缓。单体浓度超过40%后,对单体接枝转化率的影响不大。单体浓度增加有利于反应速

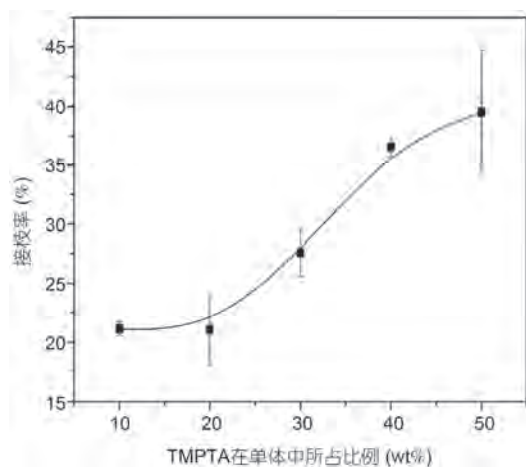


图3 TMPTA在单体中所占比例对接枝率的影响. 反应条件: 光强 $7000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, BP浓度 1%, 单体浓度 30%, 光照时间 120 s, 溶剂为甲醇
Figure 3 Effect of the content of TMPTA in monomers on grafting ratio. Reaction conditions: Light intensity $7000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, BP 1 wt%, monomer concentration 30 wt%, irradiation time 120 s, methanol as solvent

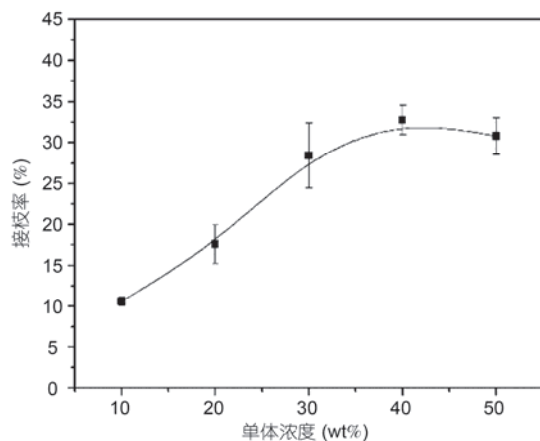


图4 单体浓度对接枝率的影响. 反应条件: 光强 $7000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, BP浓度 1%, TMPTA浓度 30%, 光照时间 120 s, 溶剂为甲醇
Figure 4 Effect of monomer concentration on grafting ratio. Reaction conditions: Light intensity $7000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, BP 1 wt%, TMPTA 30 wt%, irradiation time 120 s, methanol as solvent

度的提高,从而使一定时间内的单体接枝转化率提高.但是,较高单体浓度下形成的交联结构增多,自由基的包埋程度加重,单体、接枝网链的活动性降低,都限制了接枝反应的进行,使单体接枝转化率增加变缓.

通过上述研究可以看出,延长聚合反应时间、增加单体用量、增加TMPTA在单体中的含量都有利于单体接枝转化率的提高.通过调节这些参数可以得到具有特定表面化学结构和接枝量的改性膜.

接枝改性前后膜的形貌(图5)可以看出,接枝前

膜表面有较多大小相似的突起物,可能是涂膜时添加的无机粒子.而接枝改性后膜表面的粒子都被接枝层覆盖,基本看不到明显的突起物.从改性前后的表面X射线能谱分析(EDS)结果(表S1)可以看出,改性前的膜表面具有多种元素组成,以碳、氟、氧、钛为主.而改性后膜表面的元素主要由碳、氧、钛组成,由于EDS测量的深度为微米级,因此可以测出部分覆盖的无机元素.该结果可以间接说明接枝层的厚度较厚,可能达到微米级.

改性后膜的断面形貌(图6),并没发现接枝聚合物层与含氟聚合物层之间的明显界面层.对断面部分的EDS元素分析也可以看出含氟聚合物膜涂层的内部碳氧元素的含量要低于表面的含量,再次证明了接枝反应的成功.

改性后的膜与EVA的粘接性能如图7所示.可以看出所有的改性表面都表现出与EVA的良好粘接性能,剥离强度与未改性前相比提高了10~15倍.并且随着共聚物中BA含量的增加,粘接强度有一定的增大趋势.

基于以上讨论,推测TMPTA-BA接枝共聚物改性的含氟聚合物与EVA热熔胶的粘接性能提高的原因如下:由于TMPTA的存在使接枝层带有双键官能团,层压粘接时可以与EVA交联过程中产生的自由基反应,从而产生界面间共价键,最终提高粘接效果.而BA的加入可以使接枝层的交联度降低,赋予其更好的链段运动能力,因此增加BA的量可以提高

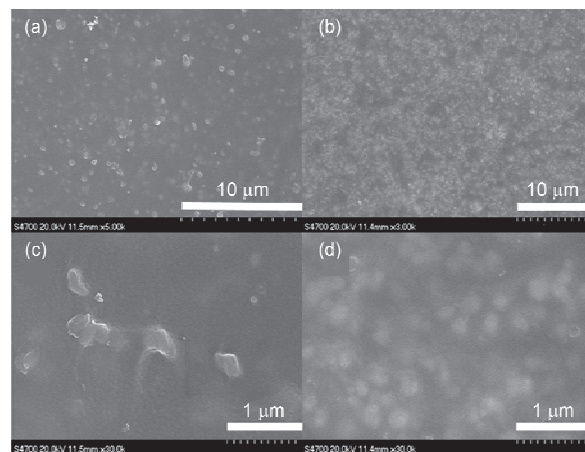


图5 改性前后膜的表面SEM图及放大图. (a), (c) 改性前; (b), (d) 改性后

Figure 5 The SEM images of the film and magnification images of the film. (a), (c) Before modification. (b), (d) After modification

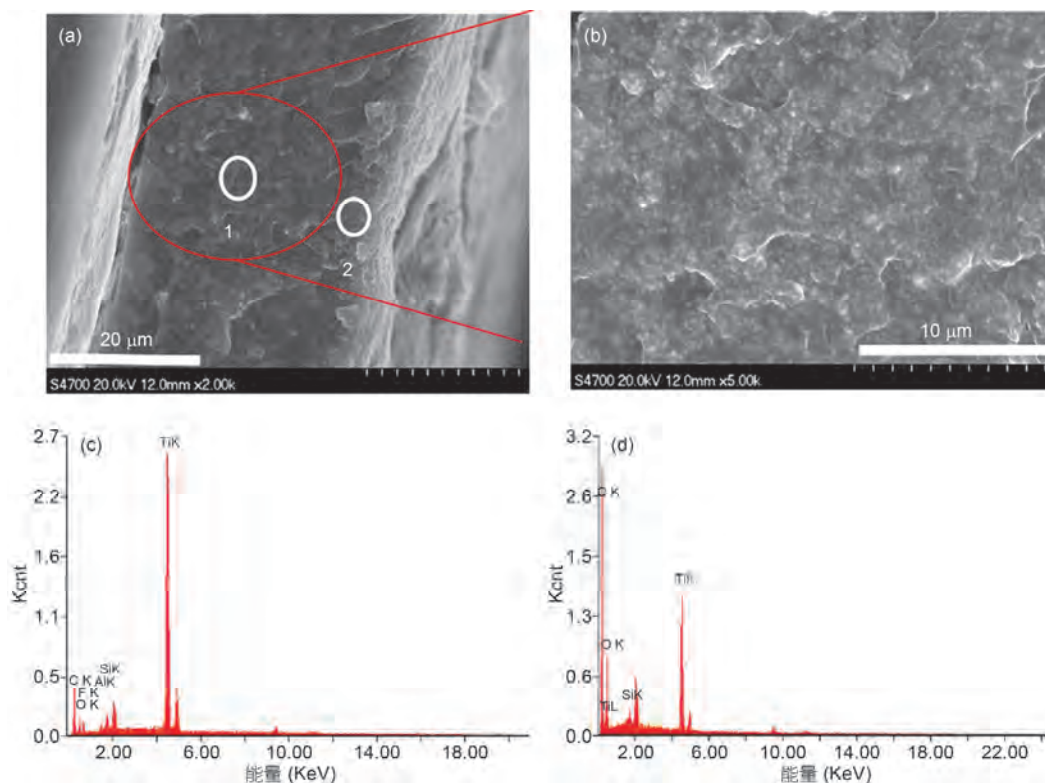


图6 (网络版彩色)改性膜的断面SEM图((a), (b))以及断面不同位置的EDS元素分析((c), (d)). (c), (d) 分别对应(a)中的位置1和2

Figure 6 (Color online) Cross-sectional SEM images of the modified film ((a), (b)) and EDS element analysis at different positions of the cross section((c), (d)). (c), (d) Corresponds to position 1 and 2 in (a), respectively

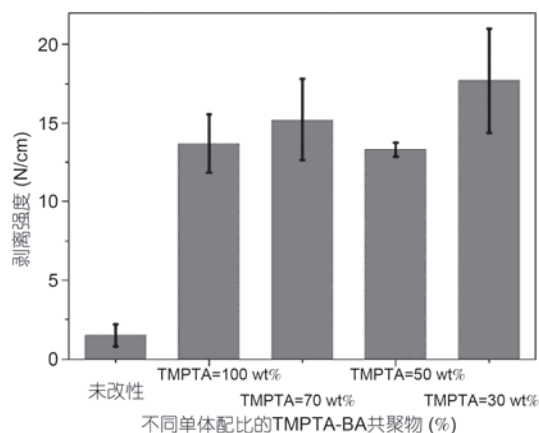


图7 不同单体配比的TMPTA-BA共聚物与接枝改性含氟聚合物膜剥离强度的变化关系图

Figure 7 Relationship between the TMPTA content in copolymers and the peel strength of modified fluoropolymer films

粘接强度. 但图S4也表明BA均聚物并不能改善含氟聚合物与EVA热熔胶的粘接性能, 因此通过共聚TMPTA引入的残余双键对粘接性能的改善仍起主要作用. 我们使用带有氨基、环氧和碳碳双键的硅烷偶

联剂对含氟聚合物表面改性后(图S7), 结果表明氨基和环氧改性含氟聚合物膜与EVA的粘接性能并没有明显改善, 但是含双键的硅烷偶联剂改性过的膜的剥离强度大大提高(图S8), 该结果也验证了关于界面形成共价键的推断. 与含双键的硅烷偶联剂改性相比, 光接枝方法具有更高的剥离强度, 可能是由于聚合物的链运动能力更强, 因此接枝方法产生的官能团使双键和EVA产生的自由基更易反应.

3 结论

利用紫外光接枝技术对用于太阳能电池背板材料的含氟聚合物膜进行表面改性, 将丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物或丙烯酸丁酯-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯共聚物接枝在含氟聚合物表面. 丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物改性后的含氟聚合物与EVA胶膜层压粘接后剥离强度为0.8~4.8 N/cm, 与未改性产品粘接性能基本一致. 而丙烯酸丁酯-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯共聚物改性后的含氟聚合物与EVA胶膜层压粘接后剥离强度可达17.6 N/cm, 能够将剥离强度提高15倍.

最后通过与含有胺基、环氧基及双键官能团的硅烷偶联剂改性过的含氟聚合物膜的粘接性能对比,推断丙烯酸丁酯-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯聚合过程中未

反应的双键参与了粘接界面的化学反应,从而形成了界面间的共价键,因此界面粘接性能的改善主要是由于化学键作用而非物理作用。

参考文献

- Kang S H, Choi J, Lee S H, et al. Development of a solar cell back sheet with excellent UV durability and thermal conductivity. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018, 18: 6442–6446
- DeBergalis M. Fluoropolymer films in the photovoltaic industry. *J Fluorine Chem*, 2004, 125: 1255–1257
- Kim K, Yoo M, Ahn K, et al. Thermal and mechanical properties of AlN/BN-filled PVDF composite for solar cell backsheet application. *Ceram Int*, 2015, 41: 179–187
- Geretschlager K J, Wallner G M, Fischer J. Structure and basic properties of photovoltaic module backsheet films. *Sol Energy Mater Sol C*, 2016, 144: 451–456
- Endo T, Reddy L, Nishikawa H, et al. Composite engineering-direct bonding of plastic PET films by plasma irradiation. *Proc Eng*, 2017, 171: 88–103
- Kobayashi T, Yoshikawa M, Saitoh S. Method for the surface treatment of a fluorine resin, method for making a laminate, and a laminate. US Patent, US6972068, 2005
- Errera-Franco P J, Valadez-Gonzalez A. A study of the mechanical properties of short natural—Fiber reinforced composites. *Compos Part B Eng*, 2005, 36: 597–608
- Nam T H, Ogihara S, Tung N H, et al. Effect of alkali treatment on interracial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly (butylene succinate) biodegradable composites. *Compos Part B Eng*, 2011, 42: 1648–1656
- Costello C A, McCarthy T J. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) with benzoin dianion. *Macromolecules*, 1984, 17: 2940–2942
- Mathieson I, Brewis D, Sutherland I, et al. Pretreatments of fluoropolymers. *J Adhesion*, 1994, 46: 49–56
- Yu W, Kang E, Neoh K. Controlled grafting of comb copolymer brushes on poly(tetrafluoroethylene) films by surface-initiated living radical polymerizations. *Langmuir*, 2005, 21: 450–456
- Kusano Y, Teodoru S, Hansen C M, et al. The physical and chemical properties of plasma treated ultra-high molecular weight polyethylene fibers. *Surf Coat Technol*, 2011, 205: 2793–2798
- Vasilets V, Hirata I, Iwata H, et al. Photolysis of a fluorinated polymer film by vacuum ultraviolet radiation. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1998, 36: 2215–2222
- Qi D T, Tao J Z, Wang X Y. Effect of corona treatment on surface properties of ultra high molecular weight polyethylene fibers (in Chinese). *Mater Sci Technol*, 2006, 14: 535–537 [戚东涛, 陶继志, 王秀云. 电晕处理对超高分子量聚乙烯纤维表面性能的影响. *材料科学与工艺*, 2006, 14: 535–537]
- Cho E H, Lee S G, Kim J K. Surface modification of UHMWPE with γ -ray radiation for improving interfacial bonding strength with bone cement(II). *Curr Appl Phys*, 2005, 5: 475–479
- Sakurai K, Kondo Y, Miyazaki K, et al. Ultrahigh-molecular-weight-polyethylene-fiber surface treatment by electron-beam-irradiation induced graft polymerization and its effect on adhesion in a styrene-butadiene rubber matrix. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2004, 42: 2595–2603
- Iijima M, Yuasa T, Endo K, et al. Corrosion behavior of ion implanted nickel-titanium orthodontic wire in fluoride mouth rinse solutions. *Dent Mater J*, 2010, 29: 53–58
- Okoshi M, Murahara M. Area-selective nucleation of copper on fluorocarbon-resin surface using ArF excimer laser-induced chemical modification. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2616–2618
- Lei W S, Mittal K. Surface treatment with ultraviolet laser for adhesive bonding of polymeric materials. *J Adhes*, 2017, 93: 204–215
- Catalá-Icardo M, Torres-Cartas S, Meseguer-Lloret S, et al. Photografted fluoropolymers as novel chromatographic supports for polymeric monolithic stationary phases. *Talanta*, 2018, 187: 216–222
- Vitale A, Priola A, Tonelli C, et al. Improvement of adhesion between a UV curable fluorinated resin and fluorinated elastomers: Effect of chemical modification onto the mechanical properties of the joints. *Int J Adhes*, 2014, 48: 303–309
- Deng J P, Liu L L, Yang W T, et al. Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 156–193

- 23 Yang P, Deng J Y, Yang W T. Confined photo-catalytic oxidation: A fast surface hydrophilic modification method for polymeric materials. *Polymer*, 2003, 44: 7157–7164
- 24 Pan H M, Huang S J. Surface, interface action and bonding mechanism (1) (in Chinese). *Adhesion*, 2003, 24: 40–45 [潘慧铭, 黄素娟. 表面、界面的作用与粘接机理(1). 粘接, 2003, 24: 40–45]
- 25 Pan H M, Huang S J. Surface, interface action and bonding mechanism (2) (in Chinese). *Adhesion*, 2003, 24: 41–46 [潘慧铭, 黄素娟. 表面、界面的作用与粘接机理(2). 粘接, 2003, 24: 41–46]
- 26 Pan H M, Huang S J. Surface, interface action and bonding mechanism (3) (in Chinese). *Adhesion*, 2003, 24: 37–42 [潘慧铭, 黄素娟. 表面、界面的作用与粘接机理(3). 粘接, 2003, 24: 37–42]
- 27 Lange R F M, Luo Y, Polo R, et al. The lamination of (multi)crystalline and thin film based photovoltaic modules. *Prog Photovolt Res Appl*, 2011, 19: 127–133
- 28 Yu Y B, Liu L Y, Sun Y F, et al. Photopolymerization of polyfunctional monomer TMPTA on LDPE surface (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2006, 1: 81–86 [于毅冰, 刘莲英, 孙玉凤, 等. 多官能单体 TMPTA 在 LDPE 表面光接枝聚合研究. 高分子学报, 2006, 1: 81–86]

补充材料

- 图 S1 背板材料改性反应装置示意图
- 图 S2 含氟聚合物膜改性前(PF)和改性后 PF-(PAA-co-PBA)的 ATR-FTIR 谱图
- 图 S3 接枝反应中接枝率随丙烯酸丁酯含量变化曲线
- 图 S4 丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物接枝改性后的含氟聚合物膜与 EVA 粘接体的剥离强度的变化关系图
- 图 S5 利用表面引入不同官能团来改性含氟聚合物膜与 EVA 粘接体的剥离强度的变化关系图
- 图 S6 三种商用硅烷偶联剂结构及对应牌号
- 图 S7 几种硅烷偶联剂改性含氟聚合物膜与 EVA 粘接体的剥离强度的变化关系图
- 表 S1 改性前和改性后膜表面的 EDS 元素分析结果

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “含氟聚合物表面光接枝改性及其与 EVA 热熔胶粘接性能”

Photo-graft modification of fluoropolymer surface and its bonding properties with EVA hot melt adhesive

Yuan Qi, Yindian Wang, Changwen Zhao^{*}, Yuhong Ma & Wantai Yang^{*}

School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: zhaocw@mail.buct.edu.cn; yangwt@mail.buct.edu.cn

As an important part of photovoltaic (PV) modules, backsheets play an important role in protecting solar cells from environmental degradation caused by moisture penetration. Fluoropolymers, which have excellent weatherability, UV radiation resistance and chemical stability, are widely used as the outer layer of the backsheet to ensure the long-term reliability and safety of PV modules. However, the low surface energy and poor adhesion to other materials of fluoropolymer markedly limits its practical application in encapsulation of solar cells which require the backsheet to be firmly bonded with PV modules by ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) hot melt adhesive. Although some methods such as corona discharge, plasma treatment, radiation grafting can effectively improve the surface properties of fluoropolymers, UV-induced graft polymerization is still considered as one of the most promising approaches due to its advantages in fast reaction rate, low cost of processing, simple equipment, easy industrialization, and no damage to bulk property of materials. In this paper, different copolymers of acrylic acid-butyl acrylate (PAA-BA) or butyl acrylate-trimethylolpropane triacrylate (PBA-TMPTA) were introduced onto fluoropolymer film by photografting polymerization. The effects of UV irradiation time, monomer composition and monomer concentration on the graft efficiency were investigated. The chemical composition, surface morphology and chemical composition of the film were characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and contact angle analysis (CA). The results showed that the UV-induced graft polymerization can be successfully performed on the fluoropolymer film and a dense graft layer could be introduced on the surface. The introduction of PAA-BA changed the surface property of fluoropolymer film and facilitated the spreading of EVA, while the adhesive strength of PAA-BA modified surface bonded with EVA film is only 0.8–4.8 N/cm, which is almost same as the unmodified fluoropolymer film. Similarly, introducing functional groups such as hydroxyl and sulfate groups by confined photooxidation method did not improve the adhesion properties. When PBA-TMPTA copolymer was grafted on the fluoropolymer film, its laminate with EVA hot melt adhesive had a peeling strength up to 17.6 N/cm (15 times of unmodified film). The remarkable increase in the adhesive property of modified fluoropolymer was believed to be attributed to the unreacted double bond of grafted PBA-TMPTA. During the melt of EVA, the peroxide additive in it decomposed to release radicals and resulted in the crosslinking of EVA film. Meanwhile, the chain radicals of EVA also reacted with double bond in the PBA-TMPTA layer, which could form covalent bond between the interfaces and improve the adhesive strength. Therefore, the improvement of interfacial adhesion performance is mainly due to chemical bond rather than physical interaction.

photografting, surface modification, solar cell backsheets, polyvinylidene fluoride, adhesion

doi: 10.1360/N972018-00847